

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Максима Сергеевича Казанцева "*Структура, физико-химические и полупроводниковые свойства кристаллов сопряженных гетероарилен-содержащих соолигомеров и сокристаллов арен для органической оптоэлектроники*",
представляемую на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.4 – физическая химия

Органическая оптоэлектроника – одно из самых интенсивно развивающихся междисциплинарных научных направлений, объединяющих современную органическую химию, физику и материаловедение. Бурное развитие данного направления, связано, несомненно, с успехами фундаментальных исследований, а также последующей стремительной коммерциализацией научных разработок и востребованностью создаваемых на их основе устройств. Исследования в этой междисциплинарной области ориентированы на создание новых типов высокоэффективных органических полупроводников для оптоэлектронных устройств, разработку подходов к молекулярному дизайну полупроводниковых систем для органических светоизлучающих диодов, лазеров, систем памяти, хемо- и биосенсоров, цветных дисплеев.

По сравнению с традиционными полупроводниками, в частности аналогами на основе кремния, органические полупроводниковые кристаллы и пленки – легкие, прозрачные и гибкие. Формирующие их органические молекулы могут быть легко модифицированы синтетическими методами, изменяя их размер, последовательность и число ароматических циклов в сопряженной системе, вводя различные заместители. Все эти действия, в конечном счете, направлены на достижение требуемых характеристик рабочих устройств, в которых они будут использоваться. Но созданию устройств должно предшествовать огромное всестороннее систематическое исследование, проводимое первоначально на отдельных группах соединений для выявления зависимостей между способом получения, строением и свойствами, которые впоследствии могут быть распространены и на другие объекты.

В связи с этим, проведенное Максимом Сергеевичем Казанцевым систематическое исследование строения, физико-химических и полупроводниковых свойств кристаллов сопряженных гетероарилена-содержащих соолигомеров и сокристаллов аренов, несомненно актуально.

Представленная диссертация соответствует основному пункту паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия – "Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик", а также пункту 12 "Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов".

Порядок изложения материала в диссертации классический. Во *Введении* обосновывается актуальность исследования, формулируются основная цель работы и задачи, необходимые для ее достижения.

Далее следует *Литературный обзор*, в котором рассматриваются основы создания и принцип работы органических полевых транзисторов, основные классы светоизлучающих материалов, требования к их характеристикам, типы органических сопряженных малых молекул, технологии получения кристаллов. Значительная часть обзора посвящена стереохимическим характеристикам и кристаллическим структурам сопряженных линейных органических молекул и их связи с проявляемыми светоизлучающими и полупроводниковыми свойствами. Завершается обзор описанием способов получения кристаллов и пленок органических полупроводников и выводом о необходимости установления взаимосвязи строения и свойств для контролирования данных процессов

Вторая глава посвящена описанию использованных в данном исследовании материалов и физико-химических методов. Следует отметить детально прописанный раздел "Рост и исследование кристаллов", поскольку получение качественных низкодефектных кристаллов является залогом успешного создания на их основе органических полевых транзисторов с воспроизводимыми характеристиками.

В последующих шести главах изложены полученные результаты и приводится их анализ отдельно для каждой группы соединений.

Так в *Главе 3* рассмотрен транспорт зарядов в кристаллах тиюфен-фениленовых соолигомеров. Несмотря на то, что к настоящему времени получена весьма представительная группа таких соединений, систематический анализ их строения во взаимосвязи с подвижностью носителей заряда не проводился. Диссертантом исследовалась серия монокристаллов на основе соединений с 4мя и 5ю сопряженными ароматическими циклами, в том числе, содержащими заместители в терминальных циклах, на предмет подвижности зарядов в кристаллах, полученных различными методами. Для необычных кристаллов DHex-TTPPTT продемонстрирована их способность к механическому изгибанию, что, по-видимому, связано с дугообразной конформацией молекул и их расположением относительно главной грани кристалла, близким к перпендикулярному. Отмечено, что подвижность зарядов уменьшается после нескольких десятков циклов изгибания кристалла, тогда как фотолюминесценция кристаллов при этом практически не меняется.

В *Главе 4* рассмотрены подходы к конструированию сопряженных систем на основе флуоренилидена, их структурные характеристики и фотолюминесцентные свойства. Данные соединения отличаются неплоской структурой из-за разворота концевых трициклических фрагментов и, соответственно, конформационной подвижностью. Они способны усиливать люминесценцию в агрегированном состоянии и давать отклик на внешнее воздействие. Было проведено детальнейшее всестороннее исследование фенилтиофенового производного BFMPPT, кристаллизующегося в виде двух полиморфных модификаций, – начиная от разных способов получения полиморфов до изучения влияния вязкости растворителя, фазового перехода и термического воздействия на оптические свойства BFMPPT. Результаты данного исследования показали отсутствие ухудшения оптических свойств кристаллических материалов на основе BFMPPT после термического воздействия и, соответственно, перспективность их производных для дальнейшего получения механо- и термо-активных светоизлучающих материалов.

В *Главе 5* проведены результаты всесторонних исследований незамещенных фуран-фениленовых соолигомеров. Сравнение фото- и электрофизических характеристик этих соединений с тиюфен-фениленовыми аналогами показало, что замена тиюфена на фуран не приводит к ухудшению характеристик транспорта

дырок в соолигомерах. Важным результатом стало и то, что, несмотря на склонность фуран-содержащих молекул окисляться на свету в растворе, кристаллы, подвергавшиеся воздействию света и влажной атмосферы, имели сравнимые характеристики транспорта зарядов, близкие к таковым для исходных образцов. Также отмечена высокая термическая и электрохимическая стабильность фуран-фениленов. Изучение влияния длины цепи сопряжения в данных соолигомерах показало, что молекулы с длинными сопряженными остовами в связи с характерными для них низкими значениями порогового напряжения перспективны для получения светоизлучающих органических полупроводников и светотранзисторов.

Глава 6 посвящена изучению влияния заместителей на оптоэлектронные свойства 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола, в котором три фениленовых фрагмента чередуются с двумя фурановыми циклами. Заместители – метильные или CF_3 группы – вводились в терминальные фенилы, также проводилось исследование постепенного фторирования всех фениленовых фрагментов. Было показано, в частности, что для фторсодержащих фуран-фениленов, за счет введения в определенные позиции молекул атомов фтора, можно варьировать сдвиг молекул друг относительно друга в кристалле, что важно для фотофизических и транспортных параметров этих материалов.

Следует отметить, что для всех рассмотренных в предыдущих главах соединений, диссертант сделал не только теоретические прогнозы по использованию кристаллов полученных органических полупроводников, но и создал на их основе работающие органические полевые транзисторы – прототипы реальных устройств.

В *Главах 7 и 8* рассмотрены подходы к варьированию структуры и свойств кристаллов как макрообъектов и материалов за счет направленной кристаллизации, допирования или сокристаллизации с другими сопряженными молекулами. С точки зрения структурной химии, кристаллографии и материаловедения контроль полиморфизма и оптоэлектронных свойств кристаллов является также важным аспектом развития исследований наряду с широкими возможностями синтетической органической химии. Действительно, с использованием некоторых подходов, продемонстрированных в диссертации, можно получать тонкие

кристаллические полупроводниковые пленки, конструировать и получать высоколюминесцентные материалы, а также метастабильные полиморфные модификации, улучшать качество и размеры кристаллов. Таким образом, результаты, полученные в диссертации, важны не только в фундаментальном, но и прикладном аспектах и могут быть востребованы в других, помимо органической электроники, областях современной науки.

Нельзя не отметить, что в целом текст диссертации и, соответственно, автореферата хорошо выверен, прекрасно иллюстрирован. Сложность при прочтении представляет огромное и очень подробное изложение всех физико-химических свойств исследованных соединений. Существенных замечаний по работе нет. Содержание автореферата полностью соответствует тексту диссертации.

Таким образом, на примере отдельных групп сопряженных малых молекул, включающей тιοфен- и фуран-фениленовые соолигомеры, производные флуоренилидена, олигоаценов проведено детальное, тщательно спланированное исследование с использованием комплекса современных физико-химических методов, позволившее разработать подходы к конструированию органических светоизлучающих полупроводников и управлению их функциональными характеристиками, которое можно квалифицировать как научное достижение и существенный вклад в развитие области органической оптоэлектроники и материаловедения.

Закключение: по актуальности, новизне, объему материала, достоверности результатов, качеству анализа литературы и обсуждения результатов диссертационная работа *"Структура, физико-химические и полупроводниковые свойства кристаллов сопряженных гетероарилен-содержащих соолигомеров и сокристаллов аренов для органической оптоэлектроники"*, в которой развиты подходы к созданию органических светоизлучающих полупроводников и управлению их функциональными характеристиками, соответствует всем требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 в действующей редакции, и требованиям ВАК предъявляемым к диссертациям на

соискание ученой степени доктора химических наук, и автор работы, Максим Сергеевич Казанцев, заслуживает присуждения искомой степени по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (1.4.4. – физическая химия)

Главный научный сотрудник

лаборатории многоспиновых координационных соединений,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН)

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А,

Тел.: +7 (383) 333-1945 (раб.); +7-913-918-8190 (моб.)

e-mail: romanenko@tomo.nsc.ru

Я, Романенко Галина Владиславовна, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.192.02, и их дальнейшую обработку.

23 апреля 2024 года

Романенко Галина Владиславовна

Подпись Романенко Г.В. заверяю

заведующий отделом кадров МТЦ СО РАН



Е.Е. Позднякова